

(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04041672 A**

(43) Date of publication of application: **12.02.92**

(51) Int. Cl.

C23C 16/26
C01B 31/02
C01B 31/04
C23C 16/50
C23C 16/52
C30B 29/04
H01L 21/205

(21) Application number: **02144480**

(22) Date of filing: **04.06.90**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **NAKAYAMA MASATOSHI**
UEDA KUNIHIRO
SHIBAHARA MASANORI

**(54) FORMATION OF CARBON FILM BY
HIGH-FREQUENCY PLASMA CVD METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To control the hardness of a formed carbon film to the desired value by properly varying negative DC voltage on a substrate electrode independently of AC or high-frequency power for reaction excitation.

CONSTITUTION: Bias voltage is impressed on a substrate electrode independently of RF power for reaction excitation, bias voltage is increased so as to make power to a substrate negative to a power supplying

electrode. The diffusion of cations in plasma generated from H_2 or CH_4 as starting material to the outside of the substrate is inhibited by a bias electric field and the speed of the cations is increased. Accordingly, the amt. of the starting material fed to the surface of the substrate is increased and the rate of film formation is increased. Since cations provided with high translation energy by acceleration under bias voltage in the plasma collide against the substrate, C-C bonds are increased in place of CH_2 and CH_3 groups to increase the density and hardness of a formed film.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-41672

⑬ Int. Cl.⁹

C 23 C 16/26
C 01 B 31/02
31/04

識別記号

1 0 1 A
1 0 2

庁内整理番号

8722-4K
6345-4G
6345-4G※

⑭ 公開 平成4年(1992)2月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 高周波プラズマCVD法による炭素膜の形成法

⑯ 特 願 平2-144480

⑰ 出 願 平2(1990)6月4日

⑱ 発 明 者 中 山 正 俊 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 上 田 国 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 発 明 者 柴 原 正 典 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高周波プラズマCVD法による炭素膜の形成法

2. 特許請求の範囲

(1) プラズマCVD法により硬質炭素膜を形成する方法において、

反応励起用交流または高周波電力を印加して該電力とは独立に成膜基板電極に印加した負の直流電圧を適宜変化させることにより、または該電力投入電極に対して基板電極を負にするように印加した直流電圧を変化させることにより、形成される炭素膜の硬度を所望硬度に制御する方法。

(2) プラズマCVD法により硬質炭素膜を形成する方法であって、

反応励起用交流または高周波電力を印加して該電力とは独立に基板電極に負の種々の直流電圧を印加しながら炭素膜を形成させることにより、または該電力投入電極に対して基板電極を負にする

ように種々の直流電圧を印加しながら炭素膜を形成させることにより、直流電圧と得られた炭素膜の硬度との関係を予め求め、

次いで前記関係から所望硬度に対応する上記直流電圧を上記基板電極に印加することにより所望硬度の炭素膜を形成する上記方法。

3. 発明の詳細な説明

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

近年、交流または高周波型プラズマCVD法により種々の特性をもつ炭素膜が合成されている。硬質炭素膜を得るために、通常はセルフバイアスのみによる方法が行われている。

ところで、摺動部品、磁気ディスク等の記録媒体、保護膜における接触部分においては、それらの硬度と被接触体の硬度が互いに近似していた方が摩擦による材料の摩耗が少ないことが知られている。このため各種の部品の接触部分に所望の硬度を有する膜材料を被覆する方法が要望されている。

しかしながら、これまで、所望硬度の炭素膜等の硬質膜をコントロールして形成する方法は見出されていない。

そこで本発明の目的は、プラズマCVD法を用いて所望硬度の炭素膜を形成する方法を提供することにある。

【問題を解決するための手段】

本発明者は、プラズマCVD装置において、一定の反応ガスの圧力、交流または高周波電力、基板温度の条件下で、反応助起用交流または高周波電力とは独立に、基板電極に負の直流電圧（以下、単にバイアス電圧という）を印加しバイアス電圧を変化させることにより、または該電力投入電極に対して基板電極を負にするように印加したバイアス電圧を変化させることにより、バイアス電圧に依存して炭素膜の膜硬度が変化することを見出した。本発明はかかる発見に基くものである。

すなわち、本発明はプラズマCVD法により硬質炭素膜を形成する方法において、

て、後述の実施例で用いた装置を示す。同図中、バイアス電源8により基板電極3とチャンパー1との間にバイアス電圧が印加されている。かかる構成を採用することによりRF電源によるセルフバイアスの影響を受けることなく基板に印加した負のバイアス電圧による膜硬度への影響を独立に調査することができる。

外部電極方式のCVD装置を用いる場合にはチャンパー内の基板にバイアス用電極を設ける必要がある。

バイアス電圧供給用電源として、本発明の目的より直流可変電源が好ましい。バイアス電圧は、反応助起条件等により異なるが0～5KV程度の範囲が好ましい。印加できるバイアス電圧は装置、電極の大きさ、反応条件により異なる。また、バイアス電圧はプラズマ中で発生した炭素を含むプラスイオンを基板に衝突させることにより膜の硬度が上がるという理由から基板側の極性が負になるように印加する。

また、炭素膜を成膜するための原料供給ガス

反応助起用交流または高周波電力を印加して該電力とは独立に基板電極に印加した負の直流電圧を適宜変化させることにより、または該電力投入電極に対して基板電極を負にするように印加した直流電圧を変化させることにより、形成される炭素膜の硬度を所望硬度に制御する方法を提供する。

本発明の方法に用いられるCVD装置は、基板電極に負のバイアス電圧を印加するバイアス電源系を備える以外は、通常のプラズマCVD装置と同様の構成である。従って、反応ガスの助起方式は外部電極方式あるいは平行平板等を用いる内部電極方式のいずれの方式でもよく、電極系、交流または高周波電源、ガス導入系、真空排気系、制御系等は特に限定されない。

本発明では負のバイアス電圧を、基板電極に印加させる。一般に平行平板を用いる内部電極方式のCVD装置ではチャンパーと基板電極間にバイアス電圧を印加することができる。第1図にかかるバイアス電源を組み込んだCVD装置の一例とし

は、CVD法で硬質炭素膜を形成し得る炭化水素系原料でもよいが、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等のアルキル系炭化水素、 C_3H_4 、 C_4H_2 、 C_4H_4 等の不飽和炭化水素等も使用できる。また、添加ガスとして、 H_2 、 N_2 、 O_2 などを使用できる。原料ガスの炭化水素にF、N、O、S、Si等の原子を含んだものも使用できる。

本発明の方法に従えば、最初に、バイアス電圧を印加せずに上記のように構成したCVD装置を運転して炭素膜を形成させる。次いで、同一の反応助起条件で、負のバイアス電圧を印加して炭素膜を形成させる。さらにこの操作を種々のバイアス電圧で繰り返して行ない、それぞれのバイアス電圧で炭素膜を形成させる。こうして得られた種々の炭素膜について、それぞれ、屈折率及び硬度を測定する。そして、それらをバイアス電圧の値に対してプロットして、バイアス電圧と屈折率及び膜硬度との関係グラフ化する。本発明ではバイアス電圧の絶対値と炭素膜の硬度との間に相関関係があることがわかった。

次に、所望硬度に対応するバイアス電圧を上記グラフから読み取り、その電圧を上記と同一条件下に印加しながらCVD装置を運転して炭素膜を形成させる。こうして本発明の目的である所望の硬度の炭素膜が得られる。

本発明では、実施例で後述するようにバイアス電圧と炭素膜の成膜速度についても相関関係があることがわかっており、本発明はバイアス電圧を変化させて炭素膜の成膜速度を制御できるという利点もある。

また、本発明において、バイアス電圧を変化させて炭素膜の屈折率及び硬度を同時に測定することにより、屈折率と硬度に一定の関係があることがわかった。

【作用】

これまでに直流電圧によるバイアスの追加により生成膜の性質がどのように変化するかについて、特に最も重要な膜の硬さも含めて系統的に検討した報告例はない。従来行なわれていたセルフバイアスによるCVD法では、RFパワー、反応

圧力、電極の面積に対応して変化するため、反応条件により反応パラメーターが同時に変わるため、お互いに影響し容易に膜のコントロールをすることができない。または反応圧力によってはプラズマが発生しなかったり、電源容量により反応が不可能であるなど制約が多いこともある。

そこで本発明者は反応ガスの圧力、RF電力、基板温度を一定に保って、反応動起因として平行板間に印加したRF電力とは独立に、バイアス電圧を基板電極に印加し、または該電力投入電極に対して基板電力を負にするように印加したバイアス電圧を変化させることにより成膜特性を観測した。

この結果、バイアス電圧を増加させると成膜速度が増加し、しかも得られる炭素膜の硬度が増大することがわかった。

成膜速度の増加は、バイアス電界により、原料のCH、あるいはH、から生じたプラズマ中の陽イオンの基板領域以外への拡散が抑制されると共にこれらのイオンの速度が増大し、その結果、

基板上への原料の供給量が増加するからである。また、硬度の増加については次のようである。プラズマ中、バイアス電圧により加速されて高い並進エネルギーを得た陽イオンが基板に衝突して、堆積膜中の軽元素である水素を除去する。この結果、CH、CH、基に代わってC-C結合が増加して膜密度を高め、膜硬度を高めることになる。以下の実施例からもわかるようにバイアス電圧のない場合に比べ本実験の範囲では2500(Kgmm⁻²)の顕著な硬度の増加がもたらされている。

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものでない。

【実施例】

CH₄及びH₂を原料とし、第1図に示すようなプラズマCVD装置を用いて炭素膜を成膜した。第1図中、プラズマCVD装置は、主にチャンパー1、RF電源2、可変直流電源6から構成される。CH₄及びH₂原料ガスはチャンパー1上部のガス入口7から内部に入り、チャンパー1側部のガス排出部8を介して真空ポンプにより排

出される。チャンパー1内部に、基板電極3及びRF電極4からなる平行平面電極を備え、電極寸法は27×27cm²であり、電極間距離は4.0cmである。炭素膜はSi(100)基板5上に形成される。

バイアス電圧は、可変直流電源6により基板電極3及びチャンパー1との間に基板の極性がマイナスになるように印加する。

上記装置の運転に用いたバイアス電圧、試料の流量、反応時間及びRF電力を第1表に示す。

また、各条件下で得られた炭素膜の膜厚、付着速度、膜の屈折率、ビッカース硬度を測定した。生成した炭素膜の屈折率と膜厚はエリブソメーターで測定し、膜の硬度の測定には圧子の押し込み深さ(押し込み加重5~15mg)からビッカース硬度を求めるNEC製の微小硬度計MHA-400を用いた。得られた結果を第1表中に示した。

表 1

実験	バイアス (V)	流 量		R.F.電力 (W)	反応時間 (min)	膜厚 (nm)	付着速度 (nm min ⁻¹)	屈折率 (at 6328Å)	ピッカース 硬度 (kg mm ⁻²)
		CH ₄ (cm ³ min ⁻¹)	H ₂ (cm ³ min ⁻¹)						
1	0	7.5	5	500	10	45	4.5	1.65	380
2	0	7.5	5	500	30	120	4.0	1.71	330
3	0	7.5	5	500	30	110	3.7	1.70	
4	-140	7.5	5	500	10	50	5.0	1.96	700
5	-150	7.5	5	500	60	340	5.7	2.00	
6	-250	7.5	5	500	10	80	8.0	2.15	1750
7	-250	7.5	5	500	60	410	6.8	2.10	
8	0	60	20	500	10	50	5.0	1.64	
9	-250	60	20	500	10	90	9.0	2.25	2500
10	-300	60	20	500	10	92	9.2	2.25	2500

全圧 0.025 Torr、 温度 200℃、 電極間距離 4.0 cm、 電極板 27×27 cm。

同表中、実験1～7は、原料流量を一定に保ちながらバイアス電圧を変えた場合の結果を比較している。この条件下における成膜速度と屈折率に及ぼすバイアス電圧の効果を第2図に示した。炭素膜の成膜速度はバイアス電圧が0Vの時の約4 nm/分であるが、電圧の絶対値の増加にともなって成膜速度が増大し、-250Vでは7～8 nm/分とバイアス電圧0Vに比べて約2倍に増加した。

同表中の実験8～10は、原料流量を増加した場合を示す。同じバイアス電圧における結果と比べると、成膜速度はいずれも増加している。

屈折率については、バイアス電圧0Vのときは約1.7であるが(実験1～3)、バイアス電圧の増加に伴って屈折率は増加し、-250Vのバイアス電圧では2.10～2.15(実験6及び7)となり、ダイヤモンドの屈折率2.42に近づいている。屈折率と密度に関するLorenz-Lorentzの式を考慮すると、炭素膜の屈折率の増大は生成膜の密度の増大を意味している。従って、第2図は

バイアス電圧を増加すると-250Vまでは生成膜の密度が増加することを意味している。

また、第1表に示したように、硬度も最大2500 (kg mm⁻²)までの大巾な増加を示した。

バイアス電圧を大きくすればする程、膜硬度を増大させることができる。

炭素膜の断面評価

第3図に上記本発明の方法により成膜した代表的な試料の操作型電子顕微鏡(SEM)による断面の拡大写真を示す。同図より、基板11上の膜表面12は平坦でありかつ非常に小さい粒度の粒子からできていることがわかる。バイアス電圧を変化させても生成する炭素膜の表面および断面構造に大きな変化は認められなかった。また、エリブソメーターで測定した膜厚は、SEM写真から求めた膜厚と±5 nmの範囲で一致した。

炭素膜のラマンスペクトル

次に、得られた炭素膜の構造解析を行なうために、ラマンスペクトルの観測を行なった。膜の構造解析にはレーザーラマン分析計NR-1100

(J E O L 製、A r レーザー、5 1 4.5 nm、2 W)を用い、組織の観察にはJ E O L 製の走査型電子顕微鏡J S M - 8 9 0を用いた。結果を第4図中に示す。

バイアス電圧を印加しないで作製した炭素膜のスペクトル(第4図(A))は、1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 cm^{-1} の範囲に特徴的なピークは認められない。一方、バイアス電圧を-1 4 0 V印加した場合(同図(B))では、1 5 8 0 cm^{-1} および1 3 5 0 cm^{-1} を中心とするブロードなピークが現われた。更に、-2 5 0 V印加した場合(同図(C))では、1 3 5 0 cm^{-1} 付近のピークは一層弱くなって、1 5 5 0 cm^{-1} を中心とするブロードなピークが優勢となっている。

上記スペクトルの帰属を明らかにするため、ダイヤモンド、黒鉛等のラマンスペクトルデータと比較する。天然ダイヤモンドのラマンスペクトルは1 3 3 2.5 cm^{-1} に鋭いピークを示し、また Weissantel らにより "i-carbon" と名づけられている炭素膜は1 5 5 0 cm^{-1} を中心とするブロー

ドなピークを持つことが報告されている。また、黒鉛結晶のラマンスペクトルは1 5 7 5 cm^{-1} 、欠陥性黒鉛のそれは1 3 6 0 cm^{-1} にピークを示すことがわかっている。しかしながら、黒鉛のビッカース硬度は8 ~ 2 0 (kg mm^{-2})とされているのに対して、上記バイアスを印加して成膜した炭素膜では7 0 0 (kg mm^{-2})以上とはるかに大きな硬度を示している(実験4、6、9、10)。従って、上記スペクトルには、黒鉛構造による寄与の可能性は少ない。

さらに測高らによれば、X線回折ではダイヤモンド構造を示していても、結晶粒界への偏析や表面層の無定形炭素の存在により、ラマンスペクトルにおいて1 3 3 3 cm^{-1} の鋭いピークが弱まり、1 5 0 0 cm^{-1} 付近のスペクトル強度が増加することがわかっている。従って、第4図中のスペクトル及びこれらの知見を勘案すると、バイアス電圧を印加しないで作製した場合は無定形炭素膜が生成し、バイアス電圧を印加することにより

i-carbon またはダイヤモンド構造あるいはそれ

らの混合物が生成してくるものである。

第5図は上記実験で作製した炭素膜の硬度と屈折率の関係をプロットしたものである。図中の●印は天然ダイヤモンドの硬度及び屈折率の値を示している。この図から、生成した炭素膜の屈折率とビッカース硬度には良い相関のあることがわかる。先に述べたように、屈折率の増大は生成膜の密度の増大と関連しているので、この図の傾向は密度の増大および化学結合の変化によりビッカース硬度が増加したものとして理解できる。

かくして、本発明に従い、所望の硬度に対応するバイアス電圧を第2図及び第4図から読み取り、かかる電圧で上記同様の条件でCVD装置を運転することにより所望硬度の炭素膜を得ることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、バイアス電圧を適宜調節することにより所望の膜硬度を有する炭素膜を形成することができる。従って、本発明の方法を運動部品、ディスク等の記録媒体、保護膜等に適用し

てそれらの物品に耐摩耗性を付与することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施に用いるプラズマCVD装置の構成図である。

第2図はバイアス電圧と堆積速度及び屈折率の関係を表わすグラフである。

第3図は本発明により得られた炭素膜の断面構造を表わすSEM拡大写真である。

第4図は種々のバイアス電圧により得られた炭素膜試料のラマンスペクトルである。

第5図は実施例で作製した炭素膜の硬度と屈折率の関係をプロットしたグラフである。

- 1 . . . チャンバー
- 2 . . . R F 電源
- 3 . . . 基板電極
- 4 . . . R F 電極
- 5 . . . 基板

- 6 . . . バイアス電源
- 7 . . . ガス入口
- 8 . . . ガス排出口
- 11 . . . 基板
- 12 . . . 被膜

代理人の氏名

倉内基弘



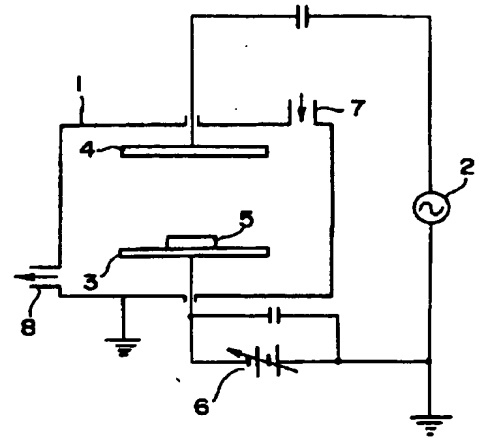
同

風間弘志



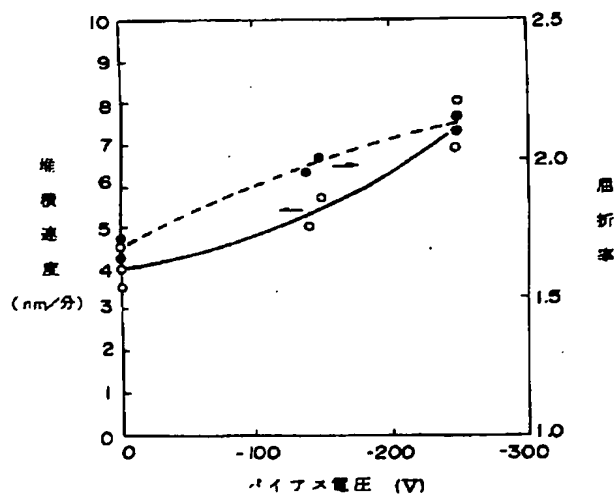
図面の浄書(内容に変更なし)

第1図



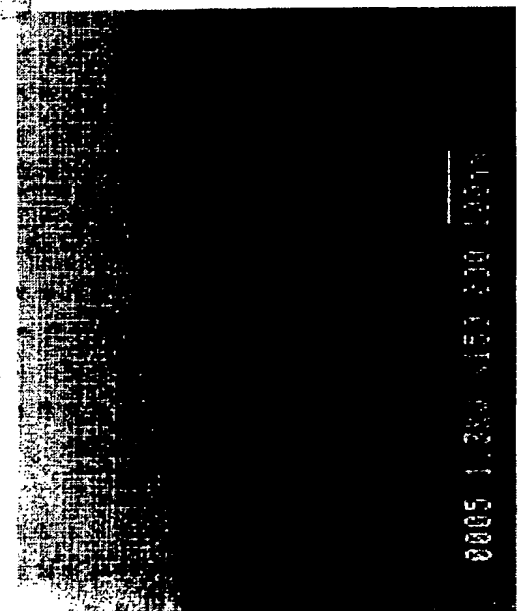
図面の浄書(内容に変更なし)

第2図



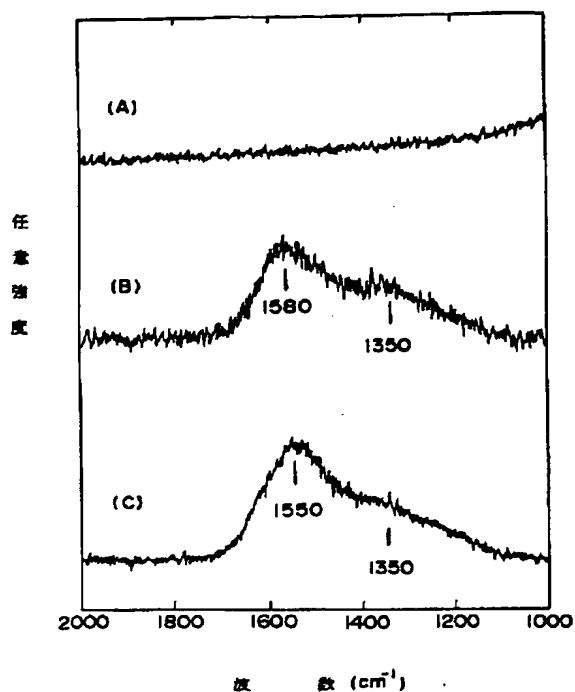
↓ 12
↓ 13

第3図



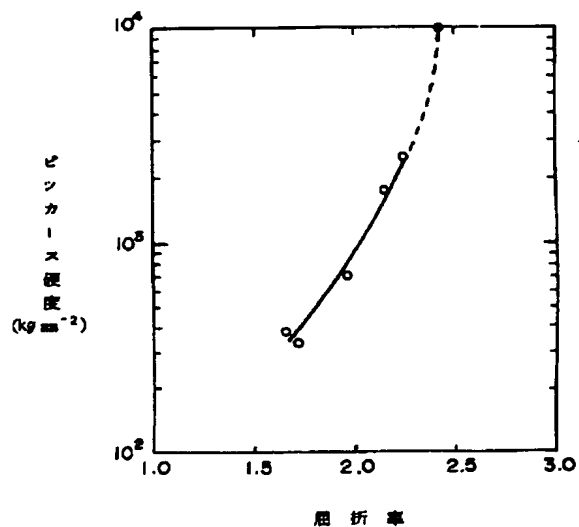
図面の浄書(内容に変更なし)

第4図



図面の浄書(内容に変更なし)

第5図



第1頁の続き

⑨Int. Cl. ^s

C 23 C 16/50
16/52
C 30 B 29/04
H 01 L 21/205

識別記号

D

庁内整理番号

8722-4K
8722-4K
7158-4G
7739-4M

手続補正書

平成2年6月13日

特許庁長官 吉田文毅殿

事件の表示 02-144480
平成2年6月4日に提出した特許願

発明の名称 高周波プラズマCVD法による炭素膜の形成法

補正の対象

図面 (第1~2図、第4~5図)

補正の内容 別紙の通り

図面の浄書(内容に変更なし)

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 (306) ティーディーケイ株式会社

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階 (電話273-6436)

氏名 (6781) 井理士 倉内基弘

同

住所 同上

氏名 (8577) 井理士 風間弘志

手続補正書 (方式)

平成2年9月7日

特許庁長官 植松敏殿

事件の表示 平成2年特許願第144480号

発明の名称 高周波プラズマCVD法による炭素膜の形成法

補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

補正の内容

明細書第17頁第8~9行記載の「炭素膜の断面構造を表わすSEM拡大写真である」を「炭素膜の金属組織の断面構造を表わす、図面に代わるSEM拡大写真である」に訂正する。

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 (306) ティーディーケイ株式会社

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階 (電話 273-6436)

氏名 (6781) 井理士 倉内基弘

同

住所 同上

氏名 (8577) 井理士 風間弘志

補正命令通知の日付 平成2年8月28日

